

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-238815

(43)Date of publication of application : 26.08.1992

(51)Int.Cl.

C01G 25/04
H01M 10/36

(21)Application number : 03-002636

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 14.01.1991

(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
KONDO SHIGEO

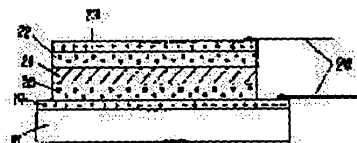
(54) FLUORIDE ION CONDUCTOR AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject conductor having high ion conductivity and useful as an electrochemical element for batteries having high discharge efficiencies and for sensors having large response rates, by mixing PbF_2 , SnF_2 and ZrF_4 in a prescribed ratio, molding the mixture and sintering the molded product.

CONSTITUTION: PbF_2 , SnF_2 and ZrF_4 are mixed in such a molar ratio as to give a composition of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Zr}_x\text{F}_{4+2x+2y}$ ($0 < x+y \leq 0.16$), press-molded into pellets and subsequently charged into a nickel reaction tube. The reaction tube is purged with argon, and while hydrogen fluoride and argon as a carrier gas are passed through the reaction tube at rates of 20ml/min and 20ml/min, respectively, the reaction tube is heated at approximately 350° C to produce the subject conductor.

The figure shows the cross section of an electrochemical display element comprising a quartz substrate 18, tin oxide layers 19, 23 as transparent electrodes, electrode layers 20, 22 having a composition of $\text{PbO} \cdot 0.5\text{PbF}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$, and a solid electrolysis layer 21 having a composition of $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.99}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.04}$, lead terminals 24 being bonded to tin oxide layers 19, 23 with a silver paste.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-238815

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.⁸

C 0 1 G 25/04

H 0 1 M 10/36

識別記号

庁内整理番号

F I

7202-4G

A 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-2636
(22) 出願日 平成3年(1991)1月14日

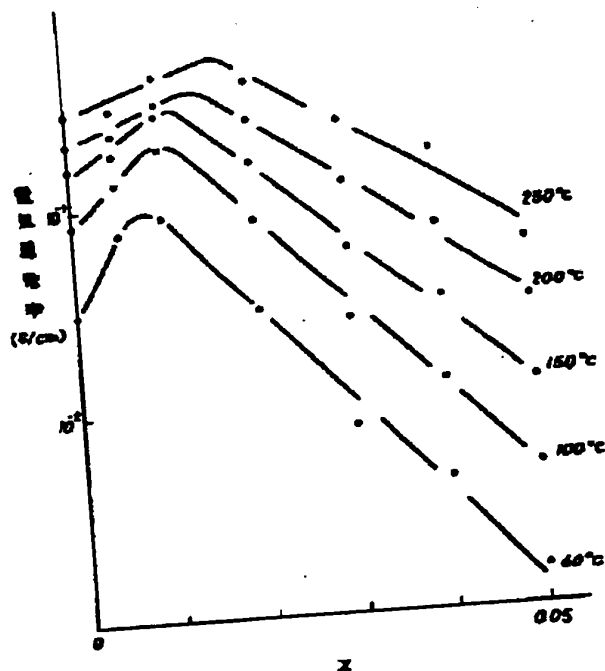
(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 高田 和典
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 井理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フッ化物イオン伝導体およびそれを用いた電気化学素子

(57) 【要約】

【構成】 鉛、錫、ジルコニウム、フッ素を成分とする $Pb_{1-x}Sn_{1-y}Zr_{1-z}F_{4+2x+2y}$ ($0 < x+y \leq 0.16$) で表されるフッ化物イオン伝導体。また、このフッ化物イオン伝導体を用いた電気化学素子。

【効果】 このフッ化物イオン伝導体は従来の $PbSnF_4$ よりも高いイオン伝導性を示し、またこの伝導体を用いて構成した電気化学素子は、それが電池ならば高率放電が可能となり、センサや電気化学表示素子ならば応答速度が速くなるなど優れた特性を示す。



(2)

2

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛、錫、フッ素とジルコニウムを含有する化合物であることを特徴とするフッ化物イオン伝導体。

【請求項2】 化合物が、 $Pb_{1-x}Sn_xZr_{1-y}F_{4+x+y}$ ($0 < x+y \leq 0.16$) で表されることを特徴とする、請求項1記載のフッ化物イオン伝導体。

【請求項3】 鉛、錫、フッ素及びジルコニウムを含有するフッ化物イオン伝導体を介して、少なくとも1対の電極を備えたことを特徴とする電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば電池、イオンセンサをはじめとするセンサ、電気化学表示素子等の電気化学素子に用いられる固体電解質に関し、特にそのイオン伝導種がフッ化物イオンであるイオン伝導体およびそれを用いた電池、イオンセンサをはじめとするセンサ、電気化学表示素子等の電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ化物イオン伝導体としては、 $\beta-PbF_2$ をはじめ、 CaF_2 、 LaF_3 等のものが知られており、その電気伝導度（イオン伝導度）は、室温で $10^{-10} S/cm$ 程度の極めて低いものが多く、最近になって $PbSnF_4$ が $10^{-3} S/cm$ という高いイオン伝導性を示すことがレアー(Reau)等によって1978年に見いだされている。

【0003】 また、これらフッ化物イオン伝導体を用いた電気化学素子としては、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティ第123巻第10頁(J.H. Kennedy et al. J. Electrochem. Soc., 123, 10(1976))に記載されているように電池、あるいはサイエンス第154巻第1553頁(M.S. Frant et al. Science, 154, 1553(1966))に記載されているようにイオンセンサ等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 固体電解質のイオン伝導性に関しては、例えば電池、センサ、電気化学表示素子等の電気化学素子を構成した場合素子の内部インピーダンスに関係するため、特に室温付近でのイオン伝導性が優れていることが望まれる。すなわち、従来の固体電解質では室温付近のイオン伝導性が悪いため、素子の内部インピーダンスは高いものとなり、例えば電池では高率放電が悪く、また例えばセンサ、電気化学表示素子では応答速度が悪いという課題があった。

【0005】 本発明は、従来のフッ化物イオン伝導体に比べて高いイオン伝導性を示すフッ化物イオン伝導体を提供し、さらに従来提案されている電気化学素子に比べ特性の向上した、すなわち、例えば高率放電の可能な電池、応答速度の速いセンサもしくは電気化学表示素子等のフッ化物イオン伝導体を用いた電気化学素子を提供す

ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 鉛、錫及びフッ素に、ジルコニウムを加えてフッ化物イオン伝導体を合成する。また、このフッ化物イオン伝導体を用いて、電気化学素子を構成する。

【0007】

【作用】 鉛、錫及びフッ素を含有する化合物の鉛及び錫が2価のカチオンであり、一方ジルコニウムは4価のカチオンである。このため、鉛、錫及びフッ素を含有する化合物にジルコニウムイオンをドーブすると、構成元素間で固溶体を形成し、化合物の結晶格子中のフッ化物イオンが過剰な状態となり、この過剰となったフッ化物イオンが格子間イオンとしてイオン伝導に寄与するため、高いイオン伝導性を示す。

【0008】

【実施例】 $PbSnF_4$ にジルコニウムイオンをドーブした場合、その化合物を $Pb_{1-x}Sn_xZr_{1-y}F_{4+x+y}$ ($0 < x+y \leq 0.16$) の組成で表わすと、 $x+y \leq 0.16$ の範囲で固溶体を形成する。その際にドーブされたジルコニウムイオンは、上述したようにPb、Snが2価のカチオンであるのに対しジルコニウムが4価のカチオンであるため、結晶格子中にフッ化物イオンが過剰な状態となり、過剰となったフッ化物イオンが格子間イオンとしてイオン伝導に寄与するために高いイオン伝導性を示す。したがって、ドーブするジルコニウムイオンの濃度範囲としては固溶体を形成する $x+y \leq 0.16$ の範囲がもっとも好ましい。

【0009】 本発明のイオン伝導体は上記の作用により高いイオン伝導性を有するため、本発明のイオン伝導体を例えば電気化学素子の固体電解質として用いると、内部インピーダンスは低いものとなり、室温付近で高いイオン伝導性を達成でき、また、例えば電気化学素子として電池を構成した場合には、従来のものと比べ高率放電特性が向上し、さらに、例えば電気化学素子としてセンサや電気化学表示素子を構成した場合には、従来のものと比べ応答速度の速いものとなる。

【0010】 以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

実施例1

出発物質として、フッ化鉛(PbF_2)、フッ化錫(SnF_2)、フッ化ジルコニウム(ZrF_4)を用い、以下
の方法で $Pb_{1-x}Sn_xZr_{1-y}F_{4+x+y}$ ($0 < x+y \leq 0.16$) のうちで、 $x=y$ すなわち $Pb_{1-x}Sn_xZr_{1-x}F_{4+x}$ で表されるフッ化物イオン伝導体を得た。

【0011】 PbF_2 、 SnF_2 、 ZrF_4 をモル比で1-x : 1-x : 2xの比で秤量し、メノウ乳鉢中で混合し、ペレット状に加圧成形した。このペレットを、ニッケルの反応管中にいれ、管内をアルゴン置換した後、フッ化水素を20 ml/minに対してキャリアガスであ

るアルゴンを20ml/minの流量で管内に通じ、反応管を350℃に加熱し6時間反応させた。

【0012】また比較例として、出発物質として、 PbF_2 、 SnF_2 を用い、モル比で1:1に混合したものをを用いた以外は上記と同様の方法で、従来のフッ化物イオン伝導体である $PbSnF_4$ で表されるフッ化物イオン伝導体（すなわち上記における $x=y=0$ の試料）を得た。

【0013】このようにして得られたフッ化物イオン伝導体の電気伝導度の測定は、焼結体とした試料に電極として金をスパッタした測定セルを用いて行った。測定はアルゴン雰囲気で行い、交流インピーダンス測定法により20℃から300℃までの温度範囲で行った。

【0014】図1に各温度におけるジルコニウムイオン濃度（ x 値）と電気伝導度の関係を示す。各温度において電気伝導度は、ジルコニウムイオン濃度が高くなるにつれていったん上昇し、 $x=0.01\sim 0.02$ の範囲で極大を示しており、ジルコニウムイオンが0～0.02の範囲では従来のフッ化物イオン伝導体に比べイオン伝導性が向上していることが判った。

【0015】図2にはこのようにして得られた電気伝導度のアレニウスプロット（絶対温度の逆数と電気伝導度の関係）を示す。その結果、 $x\geq 0.03$ の範囲では高温域での活性化エネルギー（直線の傾き）が従来のものに比べて大きなものとなっており、高温域においては更にジルコニウムイオン濃度が高いものについてもイオン伝導性が従来のものに比べて向上していることが判った。

【0016】以上のように本発明によると、従来に比べイオン伝導性の高いフッ化物イオン伝導体を得ることが

【0017】実施例2

出発物質として、フッ化鉛（ PbF_2 ）、フッ化錫（ SnF_2 ）、フッ化ジルコニウム（ ZrF_4 ）を PbF_2 、 SnF_2 、 ZrF_4 をモル比で0.99:1- y :0.01+ y （ $0<y\leq 0.15$ ）の混合物を用いた以外は実施例1と同様の方法で、 $Pb_{0.99}Sn_{1-y}Zr_{0.01+y}F_{4.01+y}$ で表される本発明によるフッ化物イオン伝導体の内 $x=0.01$ であるフッ化物イオン伝導体を得た。

【0018】このようにして得られたフッ化物イオン伝導体の電気伝導度を実施例1と同様に測定したところ、従来のフッ化物イオン伝導体に比べイオン伝導性が向上していることが判った。

【0019】実施例3

出発物質として、フッ化鉛（ PbF_2 ）、フッ化錫（ SnF_2 ）、フッ化ジルコニウム（ ZrF_4 ）を PbF_2 、 SnF_2 、 ZrF_4 をモル比で1- x :0.99: $x+0.01$ （ $0<x\leq 0.18$ ）の混合物を用いた以外は実施例1と同様の方法で、 $Pb_{1-x}Sn_{0.99}Zr_{x+0.01}F_{4.01+x}$ で表される本発明によるフッ化物イ

ン伝導体の内 $y=0.01$ であるフッ化物イオン伝導体を得た。

【0020】このようにして得られたフッ化物イオン伝導体の電気伝導度を実施例1と同様に測定したところ、従来のフッ化物イオン伝導体に比べイオン伝導性が向上していることが判った。

【0021】実施例4

本実施例では、本発明によるフッ化物イオン伝導体を用い全固体電池を構成した。ただし、フッ化物イオン伝導体としては実施例1で得た $Pb_{0.99}Sn_{0.99}Zr_{0.02}F_{4.01}$ で表されるものをを用い、正極活物質としてフッ化銅（ CuF_2 ）、負極活物質として金属鉛（ Pb ）を用いた。

【0022】 $Pb_{0.99}Sn_{0.99}Zr_{0.02}F_{4.01}$ は、実施例1と同様の方法で合成し、めのう乳鉢で粉碎したものをを用いた。正極材料としては、正極活物質である CuF_2 に、イオン伝導性を付与するために $Pb_{0.99}Sn_{0.99}Zr_{0.02}F_{4.01}$ 、電子伝導性を付与するためにグラファイトを混合したもの、すなわち重量比で5:4:1で混合したものをを用いた。また負極材料としては、負極活物質である Pb 粉にやはりイオン伝導性を付与するために $Pb_{0.99}Sn_{0.99}Zr_{0.02}F_{4.01}$ を重量比で1:1に混合したものをを用いた。

【0023】以上のようにして得た正極材料、固体電解質、負極材料を各々200mg秤量し、順次10mmφの金型中にいれ、4ton/cm²の圧力で一体に成形し、銅メッキ導線をリード端子としてカーボンペーストにより接着し、図3に示すような全固体電池を構成した。なお図3中1は正極、2は固体電解質、3は負極、4はリード端子である。

【0024】本発明による高率放電特性を調べるために、電池を短絡しその際に流れる放電電流値を測定した。その結果得られた値は、1.2mAであった。

【0025】比較のために、フッ化物イオン伝導体として本発明による $Pb_{0.99}Sn_{0.99}Zr_{0.02}F_{4.01}$ に代えて、従来のフッ化物イオン伝導体である $PbSnF_4$ を用いた以外は上記と同様の方法で、全固体電池を構成した。

【0026】この電池を用いて、上記と同様に短絡時の放電電流値を調べたところ0.7mAの電流しか取り出せなかった。

【0027】以上のように、本発明のフッ化物イオン伝導体を用いると、全固体電池の高率放電特性を向上できる。

【0028】実施例5

本実施例では、本発明によるフッ化物イオン伝導体を用いセンサとして酸素センサを構成した。ただし、フッ化物イオン伝導体としては本発明によるフッ化物イオン伝導体のうちで実施例4と同じ $Pb_{0.99}Sn_{0.99}Zr_{0.02}F_{4.01}$ で表されるものをを用いた。

【0029】図4に、本実施例による酸素センサの断面図を示す。図4中5は、金属銀粉末の加圧成形体で、金属銀粉末と $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_6$ で表される銀イオン導電性固体電解質の混合物の加圧成形体6、 $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_6$ の加圧成形体7、フッ化物イオン伝導体($\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$)と $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_6$ の混合物の加圧成形体8、 $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ の加圧成形体9と共に、一体に加圧し圧接した。リード端子10を銀ペーストにより接着した後、エポキシ樹脂11により封止し、さらに酸素イオンの検出極として白金電極12をスパッタ蒸着法により形成した。

【0030】このようにして得たセンサの応答速度は次のようにして調べた。検出ガスとしては酸素と窒素の混合ガスを用いた。混合ガス流量を一定(100ml/min.)としながら、酸素濃度を20から10%に変化させた際のセンサの端子間電圧の変化をレコーダーで記録した。

【0031】一方、比較例としてフッ化物イオン伝導体として本発明の $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ に代えて従来の PbSnF_6 を用いた以外は、上記と同様の方法で酸素センサを得た。また、その応答速度についても上記と同様の方法で評価した。図5に、以上のようにして調べた本発明による酸素センサ($\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ を用いたもの)の応答速度、および比較のために構成した酸素センサ(PbSnF_6 を用いたもの)の応答速度を併せて示す。その結果、本発明による酸素センサの端子間電圧の立ち上がりは、従来の PbSnF_6 を用いたものに比べて速いことが判る。

【0032】以上のことから、本発明によると応答速度の速いセンサが得られることが判った。

【0033】実施例6

本実施例では、本発明によるフッ化物イオン伝導体を用いセンサとしてフッ化物イオンセンサを構成した。ただし、フッ化物イオン伝導体としては本発明によるフッ化物イオン伝導体のうちで実施例2で得た $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ で表されるものを用いた。

【0034】図6に、本実施例によるフッ化物イオンセンサの断面図を示す。図6中13は、フッ化物イオン伝導体である $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ の焼結体で、実施例2で得た $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ を加圧成形の後、アルゴン雰囲気中で270℃で焼結したものである。この表面に、水に対して不溶なフッ化物イオン伝導体であるフッ化ランタン(LaF_3)層14を加熱蒸着法により形成し、フッ化物イオンセンサのイオン選択電極とした。この焼結体中に内部溶液15としてフッ化ナトリウム(NaF)の 10^{-3}M 溶液を入れ、さらに内部電極16として、 Ag/AgCl 電極を挿入した後、シリコンゴム17で封止し、フッ化物イオンセンサを構成した。

【0035】一方、比較例として LaF_3 で被覆したP

$\text{b}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ に代えて従来のフッ化物イオン伝導体である LaF_3 の焼結体をイオン選択電極として用いた以外は上記と同様の方法でフッ化物イオンセンサを得た。

【0036】このようにして得た各々のセンサの応答速度をフッ化水素溶液を用いて調べたところ、本発明によるフッ化物イオンセンサの端子間電圧の立ち上がりの方が、従来の LaF_3 を用いたものに比べて速いことが判る。以上のことから、本発明によると応答速度の速いセンサが得られる。

【0037】実施例7

本実施例では、本発明によるフッ化物イオン伝導体を用い電気化学表示素子を構成した。ただし、フッ化物イオン伝導体としては本発明によるフッ化物イオン伝導体のうちで実施例4と同じ $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ で表されるものを用い、正・負極としていずれも $\text{PbO} \cdot 0.5\text{PbF}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ で表される鉛化合物を用いた。

【0038】図7に、得られた電気化学表示素子の断面図を示す。図7中18は、石英基板で、その基板上に透明電極として酸化錫層19をスパッタ蒸着法により形成した。20は $\text{PbO} \cdot 0.5\text{PbF}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ の組成で表される電極層で、 PbO 、 PbF_2 、 B_2O_3 のモル比で2:1:1の混合物を、1600℃に加熱した白金ボート上に落とすフラッシュ蒸着法で形成した。固体電解質層21は、 $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.01}$ の組成となるように混合した PbF_2 、 SnF_2 、 ZrF_4 の混合物を、同じく1600℃に加熱した白金ボート上に落とすフラッシュ蒸着法で形成した。その後再び $\text{PbO} \cdot 0.5\text{PbF}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3$ の組成で表される電極層22、酸化錫層23を形成した。最後に、2つの酸化錫層にリード端子24を銀ペーストにより接着し、電気化学表示素子とした。

【0039】この電気化学表示素子の応答性は次のようにして調べた。図8に、その測定に用いた装置のブロック図を示す。図8中25は電気化学表示素子26に電圧を印加するための電源で、 He-Ne レーザー27によりレーザー光28を上記のようにして得た電気化学表示素子に照射しつつ、素子に電圧を印加し、レーザー光が電気化学表示素子の着色現象により吸収され、透過光の光量に変化する様子をフォトダイオード29によって検出し、レコーダー30で記録した。

【0040】その結果、3Vの電圧印加時には、光強度が初期の50%になるまでに3秒を要した。

【0041】一方、比較例として固体電解質層として PbF_2 、 SnF_2 の混合物を蒸着源として同じくフラッシュ蒸着法により形成した、 PbSnF_6 を用いた以外は上記と同様の方法で電気化学表示素子を得た。

【0042】この、比較例である PbSnF_6 を用いた電気化学表示素子の応答性についても上記と同様の方法

で調べたが、光強度が初期の50%になるまでに8秒を要した。以上のことから、本発明によると応答速度の速い電気化学表示素子が得られる。

【0043】なお、本実施例においてはフッ化物イオン伝導体を用いた電気化学素子として電池、センサ、電気化学表示素子について説明を行ったが、その他電気二重層コンデンサ、電気化学ダイオード等の素子を構成した場合も応答速度の向上など同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明はこれらの電気化学素子に限定されるものではない。

【0044】また、本実施例においては正極活物質としてフッ化銅(CuF_2)、負極活物質として金属鉛(Pb)を用いた固体電池を構成し、センサとしては白金電極、 Ag/AgCl 電極、電気化学表示素子としては $\text{PbO} \cdot 0.5 \text{PbF}_2 \cdot 0.5 \text{B}_2\text{O}_3$ の組成で表される鉛化合物を電極として用いたが、これら以外の電極材料を用いても同様の結果が得られることはいうまでもなく、本発明はこれらの電極材料に限定されるものではない。

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明は鉛、錫、フッ素及びジルコニウムを含有したフッ化物イオン伝導体であるため、イオン伝導性に優れたフッ化物イオン伝導体を得ることができ、また、従来に比べ特性の向上した電気化学素子、すなわち、高率放電の可能な電池、応答速度の速いセンサ、電気化学表示素子などを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるフッ化物イオン伝導体の各温度における電気伝導度とジルコニウムイオン濃度との関係図

【図2】本発明の一実施例におけるフッ化物イオン伝導体の各ジルコニウム濃度における温度と電気伝導度との関係図

【図3】本発明の一実施例における全固体電池の構成図

【図4】本発明の一実施例における酸素センサの断面図

【図5】本発明の一実施例における酸素センサの応答速度を示した特性図

【図6】本発明の一実施例におけるフッ化物イオンセン

サの断面図

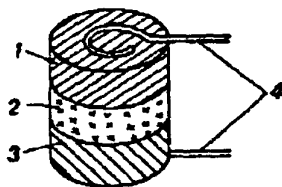
【図7】本発明の一実施例における電気化学表示素子の断面図

【図8】本発明の一実施例における電気化学表示素子の応答速度を測定するシステムのブロック図

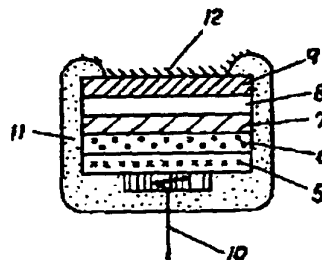
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 固体電解質
- 3 負極
- 10 リード端子
- 5 金属銀粉末の加圧成形体
- 6 金属銀粉末と $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_6$ の混合物の加圧成形体
- 7 $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_6$ の加圧成形体
- 8 $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_6$ と $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.99}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.04}$ の混合物の加圧成形体
- 9 $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.99}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.04}$ の加圧成形体
- 11 エポキシ樹脂
- 12 白金電極
- 20 $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.99}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.04}$ の焼結体
- 14 LaF_3 層
- 15 NaF 溶液
- 16 Ag/AgCl 電極
- 17 シリコンゴム
- 18 石英基板
- 19 酸化錫層
- 20 $\text{PbO} \cdot 0.5 \text{PbF}_2 \cdot 0.5 \text{B}_2\text{O}_3$ の組成で表される電極層
- 21 $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.99}\text{Zr}_{0.02}\text{F}_{4.04}$ 層
- 30 $\text{PbO} \cdot 0.5 \text{PbF}_2 \cdot 0.5 \text{B}_2\text{O}_3$ の組成で表される電極層
- 23 酸化錫層
- 24 リード端子
- 25 電源
- 26 電気化学表示素子
- 27 He-Neレーザー
- 28 レーザー光
- 29 フォトダイオード
- 29 レコーダー

【図3】



【図4】



【図6】

